@ 日本国特許庁(JP)

(1) 特許出願公開

# ®公開特許公報(A) 平3-247671

@Int. Cl. 5	織別記号	庁内整理新号	@公開	平成3年(1991)11月5日
C 09 D 4/00 C 03 C 25/02	PDW	7242-4 J 7821-4 G		
C 08 F 299/00	MRT MRW	6917-4 J 6917-4 J		
C 09 D 4/00	PDZ	7242-4 J	to appropriate to	※水道の数 □ (今日百)

砂発明の名称 光ファイバ被覆用紫外線硬化型樹脂組成物

②特 顕 平2-45237 ②出 顕 平2(1990)2月26日

9発明者 伊藤 廣行 埼玉県上尾市富士見2-7-2

優発 明 者 村 上 和 夫 埼玉県入間郡総ケ島町松ケ丘 4-1-7-407 優発 明 者 森 ひ と み 埼玉県上尾市五番町22-15

砂発 明 者 森 ひ と み 埼玉県上尾市五番町22-15砂出 頤 人 大日本インキ化学工業 東京都板銭区坂下3丁目35番58号

⑦出 関 人 アロ本インキ化学工業 東京都依頼区次 (3)自35分5の今 株式会社

②代 運 人 弁理士 高橋 勝利

附 舗 套

1. 舞明の名称

光ファイバ被匯用契外線変化型樹脂組成物

2. 特許情求の範囲

1. (I)単独重合物のガラス転移温度が100℃ 以上であるアクリロイル基を2個以上有する重合

经不整和化合物

及び ②光重合期始新

を含有することを特徴とする光ファイバ被職用数 外線硬化型樹脂組成物。

2. (I)単数重合物のガラス転移温度が100℃ 以上であるアクリコイル甚を2個以上育する重合

性不飽和化合物、

窓向ポリオキシアルキレンプロックを有するヒド ロャシ化合物、砂アクリロイル基を有するヒドロ

キッ化合物及び(()ポリイソシアネートを反応させ でほられる集合性不飽剤ボリウレタン

及び

(3)光單合開始剂

を含有することを特徴とする光ファイバ被雇用数 外線硬化型樹脂組成物。

- 3. 整合性不飽和ポリウレタンの単独重合物の ガラス転移温度が一40 七以下であることを特徴 とする前求項2記載の光ファイバ被獲用業外線硬 化物助難額返物。
- 4. 紫外線で硬化させた腰のガラス転移温度が、 -40℃以下、又は、100℃以上の範囲にある 勝次項4又は2記載の光ファイバ被復用業外線委 化型樹脂超収物。
- 5. 素外線で硬化させた酸の-30℃で制定した引張操性率を、60℃で硬定した引張操性率で 除した健康が5以下である請求項1、2、3又は4 数の光フェイバ被覆用紫外級硬化型制能组织物。 3. 表別の評細な機明

(産業上の利用分野)

本発明は光ファイバ被模用兼外線硬化型樹脂組 成物に関する。特に、石炭系光ファイバに知いる れる第2次被環種用材料及びテープ被環幕用材料 に関する。

-533-

## 特開平 3-247671 (2)

#### (従来の技術)

明する。

光ファイバの製造において、光ファイバの熱辯 融紡糸直後に保養排強を目的として紫外線要化型 **樹脂被離が施されている。この街脂被覆として、** 光ファイバ表面に、まず弾性率の小さい第1次被 羅眉を設け、更に、その外側に弾性率の火きい第 2次被雇債を設けた構造がよく知られている。又、 第2次被理阻を施された光ファイバ素線を2本か ら18本東ねて、樹脂で固定するテープ被理層を 設けた構造もよく知られている。 第2次被覆層及 ボテープ被理器には、弾性率が過常で20~188 kg//mit の業外線硬化型樹脂が使われている。 (発明が解決しようとする機器)

ところで、光ファイバの第2次被推廣及びテー プ被覆着の材料には、光ファイバの伝送損失特性 の点から、実用温度範囲、卵ち-30℃から60 ての湿度範囲において弾性率の温度変化が小さい 材料が望まれるが、従来の常温における御絵率が 20~100kmf/mp: である郭2次被護着及びテ 一丁粉用屋の材料は、この-30でから60での

アクリロイル基を2個以上背する化合物で、そ

の単独重会勤のガラス転移温度丁ェが100℃以 上である重合性不能和化合物としては、例えば、 トリメチロールプロバントリアクリレート(Te =250で以上)、トリメチロールプロパントリ オキシブロビルアクリレート(Te=128℃)、 ペンタエリスリトールトリアクリレート (丁g= 250℃以上)、ペンタエリスリトールテトラア クリレート (Tam250℃以上)、トリスー2 - ヒドロキシエチルイソシアヌレートジアクサレ - 1 (Tg = 161t) . 1 7 x - 2 - E F # # シェチルイソシアヌレートトリアクリレート(Te -250℃以上)、カプロラクトン変性トリスー

フーヒドロキシエチルイソシアスレートトリアク リレート(TR=160℃)、トリシクロデカン ジメタノールジアクリレート (Tg=175℃)、 水撚ジシクロベンタジエンジアクリレート(TB = 175℃)等を挙げることができる。これらは 単独でも良いし、二種類以上併用することもでき

進度範囲において弾性率の温度依存性が一般に著 しく大きいという問題点を有していた。

本発明が解決しようとする課題は、常輩におけ る弾性能が20~100kgf/m\* であって、しか も弾性率の温度弦響性が小さい第2次装履層及び チープ糖屋笛の材料として用いられる光ファイバ 被頭羽紫外線硬化型樹脂組成物を提供することに **53.** 

(課題を解決するための手段)

本発明は、上記課題を解決するために、 (1) 無味重合物のガラス転移温度が100℃以上で あるアクリロイル旅を2銭以上有する重合性不飽 知化会物

Rυ (2) 光重合開始剂

を含有することを特徴とする光ファイバ被覆原業 风梯硬化型褐雕组成物

を提供する。

本発明の光ファイバ被覆用紫外線現化型磁腸組 成物を構成する各種成分について以下に詳しく説

本発明の光ファイバ被雇用素外棟硬化型樹脂組 成物に後述の重合性不能和ポリウレタンを併用す ることが好きしい。

重合性不飽和ポリウレタンは、(4)ポリオキシア ルキレンブロックを有するヒドロキシ化合物と、 (4)アクリロイル基を有するヒドロキシ化合物と、 似ボリイソシアホートとを反応して得ることがで \$ 3.

ポリオネシアルキレンブロックを有するヒドロ

キシ化合物としては、例えば、ポリエチレングリ コール、ボリプロピレングリコール、ボリテトラ メチレングリコール、プロピレンオキサイドとよ チレンオキサイドの共業合体、テトラヒドロフラ ンとアロビレンオキサイドの共産合体、テトラヒ ドロフランとエチレンオキサイドの共電会体、ビ スフェノールAOエチレンオキサイド付加体、ビ スフェノールAのプロピレンオキサイド付加体等 を挙げることができる。具体的には、ポリエテレ

ングリコールとして DEG 600, 1000, 2000 (三洋

### 特開平3-247671 (3)

化疲撃):ポリプロピレングリコールとして DPG ジオール 1900、2000、3000 (三井東圧化学製): エクセノール 1020, 2020, 3020(旭硝子駿) ;ポ リテトラメチレングリコールとして、 PTG 650. 850, 1000, 2000, 4000(保土谷化学報) ; プロビ レンオキサイドとエチレンオキサイドの終型合体 として 80-28 (三井寅圧聚), エクセノール 519 (組硝子製):チトラヒドロフランとプロピレン オキサイドの共政合体として DPTG 1000, 2000, 4000 (遅十谷化学製)、ユニセッフ DCB-1100。 1800 (日本油脂製): チトラヒドロフランとエチ レンオキサイドの共輩合体としてユニセーフ BC・ 1100、1800 (日本抽脂製); ピスフェノールAの エチレンオキサイド付加体としてユニオール Da-400、700 (日本袖雕製); ピスフェノールAのブ ロビレンオキサイド付加体としてユニオール BB-400(日本抽脂製)等を挙げることができる。

アクリロイル基を有するヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート。 2 - ヒドロキシブロビルアクリレート。2 - ヒド マップテルアクリレート、フェノネシとドロキシブロビルアクリレート、ブトキシヒドロキシブロビルアクリレート、ベンタエリスリトールアクリレート、ジベンタエリスリトールアクリレート、ジベンタエリスリトールモノアロバンジアクリレート、シブロビレングリコールモノアクリレート、メリセリングアクリレート、カブロラクトン変性2トドロキシエチルアクリレート、ステアリン酸酸性ベンタエリスリトールジアクリレート等を挙げることができる。

ポリィソシアホート化合動としては、例えば、 トリレンジイソンフネート、プフェニルメタンジ ソンフネート、水筋ジフェニルメタンジインシアネート、へキサメチレンジイソシアネート、インリンジイソシアネート、オンリレンジイソシアネート、ナ トラメチルキッリレンジイソシアネート、トリメ チルへキサメチレンジイソシアネート、1,5-ナフ タレンジィソシアネート、1,5-ナフ

ート・カーフェニレンジイソンアネード・リジン
ジイソンアネート等を挙げることができる。
このようにして待られる集合性予約対対リカレ
タンとしては、その単独硬化機のがラス転移温度
が一40で以下にあるものが好ましい。ガラス転
移温度はポリオキシアルキレンプロックを育する
ヒドロキン化合物の電炉等成点り、好ましいもの
を選択することが合物の高度等により、好ましいもの
を選択することが合物ある。

カルを発生し、そのラジカルが集合性不動和化 物と効率度応するものであれば良い、分子が開製 してラジカルを発生するタイプや労害版ケトンと 来戦仍年外の観合せのように関合して聞いられる ものがある。前者に裏する例としては、ペンゾイ ルエチルエーテル、ペンゾインインプチルエーチ ル、ペンジルジチルから中ル、1 - ヒドロキシ シクロへキシルフュニルケトン、2 - ヒドロキシ ー2 - メチルー11-フェニループロバン - 1 - オ 、2.4.6トリメチルペンソイルジフェニーオ フィンオキシド、1 ~ (4 - イソプロビルフェニル) ~ 2 - ドドロキシー2 - メチルプロパンー1 ーオン、2 - メチルー1 ー (4 - (4 チルチオ) フェニル) ~ 2 - モルホリー1 ー (4 - (4 チルチオ) フェニル) ~ 2 - モルホリープロパンシー1 などを挙げることができる。後輩の例として、労苦族ケトンとしてはベンゾフュノン、4 - インブリフェノン、4 - インブリフェノン、4 - ペンブフェン、4 - ペンブリフェン、4 - ペンブリフェン、4 - ペンブリフェン・4 フリアロビルチオキサントン、2 - インプロビルチオキサントン、2 - クロロテオキキントンなどがあり、これと組合せる木素側を子としてはメルカラに化る物、17 きンを物なり、5 - 大変を含めが好ましい。

アミン系化合物としては、別えば、トリエテル アミン、メチルジエテノールアミン、トリエクノ ールアミン、ジエチルでミノエテル (1991) フ リレート、リージメテルアミノアセトフェノン、 リージメテルアミノ 安息苦酸エチル、リージメテ ルアミノ 安多音飯 ソフミル、N、 トージメテル ルンジルアミン、4.4′ - ピス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン等が挙げられる。これらの光薫合 開始剤は単独で用いても良いし、二種類以上組合

せて用いても良い。
上記以外に、アクリロイル基を有する重合性不動和化合物をその硬化膜の下まの値に加わらず配合することができる。特に優化膜の7歳体びを与える目的るで、次に余すようはエチレン性不離和診解を対して、カービュルカプロラクタム、Nービュルー2ービロリドン、アクリロイルモルまりン、ビエルイミダゾール、ビエルーpーしーブチルベンゾエルフリレート、グクロペキンルアクリレート、インボルニルアクリレート、ジンクロペンチニルアクリレート等が挙げられる。

また、その他の添加利として、熱質合素止利、 酸化助止剤、可塑剤、シランカップリング剤等を 各種特性を改良する目的で配合することもできる。 アクリロイル基を2個以上有する化合物で、そ の熱性硬化物のガラス転移機関が100 V以上で

tas 4 が極大を示す進度がガラス転移温度である。 患1回は、特性本及び tan 4 キニの化合物を 的に挙げて、その温度特性を示した回じるる。こ の回から、下きが高い程、下ま付近での発性率の 温度性存性の大きい温度領域が低くなっているこ とがわかる。即う、モンフィイベの実用温度範囲 紫外線硬化型相距超減物の硬化膜の発性率の温度 体存性を小定くするためには、高温側では下まが 1000以上である必要があり、又気速停では アまが一40以上である必要があり、又気を停む。 雑数成分から構成される紫外線硬化型細胞組成 物の硬化膜の tas 4 は、構成長分1の単途硬化膜 の tas 4 、例性率 日、及び重量強度 C 。より、 門式に低かって集めする。とかできる。

 $tan \delta = \sum_{i=1}^{n} C_i E_i tan \delta_i / \sum_{i=1}^{n} c_i E_i$  . ...(f) ここで n は組成物中の硬化に寄与する或分の数である。

(1)式は一般的な式であり、これだけでは実際の

特別年3-247671 (4)

ある塩合性不動和化合物は超級物中の20重要が 以上80重量外の範囲、新さしくは30重量所へ 70重量外の範囲、整合性不動和ボリウレタンは 20重量外の転回、配合性不動和ボリウレタンは 20重量外から75重量外の範囲で配合するのが扱い。先 集合開始列は6.1~10重量外の範囲、特に1~ 5重量外の範囲が許さしい。それ以外の重合性化 合物は5~25重量外の範囲で配合するのが扱い。 を物知は目的にもよるが100ppm~3割重外の 範囲で使うのが好ましい。

(作用)

ガラス転移温度の間定方法には動的指弾性解析 池、示差速楽整置分析法及び熱機様分析法等があ るが、本発明では動的結弾性解析法(以下、 DNA と呼ぶ。)によった。

DMAでは試料の複葉弾性おご、が測定され、 それは実験部のいわゆる弾性率を、と建数部の粘 性率に帰因する項目。で表わされる。

E . = E . + ( E .

更に、E。/E。を損失率 tan d と呼んでおり、

便化類の丁gがどのように予務されるかがわかり にくいと考えられるので、以下二歳分系を例にとって終別する。 毎2例はTgが200で程序の第1歳分と一50

で程度の第2歳分というようにその下をか大きく 離れているケースについて赤したものであり、組 台物系では、その値は多少変化するものの、各次 分の下まが経済されており、しもか、一50℃か も10℃で戦闘値で弾性率がはは温度によらず一 定になっていることがわかる

第3 題は、T g が延移した 2 成分混合物系での
tan 8 を切対わら評価した結果を示した。この場合
たは混合物系のT g は一つになり、各成分T g の
酸に位置するようになる。この場合、高T g の
成分を主張がとすれば混合物系のT g は高T g の
方へ近づいた形になる。

このように例示したような例を参考にして、超 成・配金を検討することで - 30 ℃~60 ℃といった実現温度範囲での弾性率の温度依存性が小さ い光ファイバ被獲用案外線硬化型搭無組成物を作

## 特期平3-247671 (5)

ることができる。

## (実施例)

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、

まず、本発明の重合性不飽和ウレタンの合成例 を示す。

### 合成摄 L

ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量 85 G) 1 モルと2.4-トリレンジイソシアネート 2 モルを盗禁ガス導入者、漢字機及び治知管のつ いた反応容器に仕込み、10℃で2時間反応させ た。次に2ーヒドロキシブロビルアクリレートを 2 モル、革合勢止剤として t ープテルハイドロキ ノンを微量及び触線としてジプチル鑷ジラウレー j-を微量徐々に加え、さらに70℃で5時間反応 させて、アクリコイル基を有する重合性不飽和ポ リウレタン (A-1) を得た。

#### 金成例2

金蔵例1において、ポリテトラメチレングリコ

ール5重量解を60℃で1時間混合溶解して、粘 度22ポイズ(25℃)の液状紫外線硬化型樹脂 組成物を得た。

#### 実施税2

合成例3によって得たアクリロイル基を有する 殿合性不飽和ポリウレタン(A-3)40重量館、 トリスー2ーヒドロキシエチルイソシアスレート トリアクリレートも0重量部、N-ビニルー2-ピロリドン15重量部及びペンジルジメチルケタ ール6 電響部を60℃で1時間混合溶解して、粘 RI7ポイズ(25℃)の液状紫外線硬化型樹脂 組成物を得た。

### 実施例 3

会談例目によって得たアクリロイル基を有する 重合性不飽和ポリウレタン (A-1)69重量部。 トリスー2ーヒドロキシエチルイソシアスレート トリアクリレート20重量部、Nービニルー2~ ピロリドン15業量部及びベンジルジメチルケタ −ル5重番部を80℃で1時間混合熔解して、粘 **座59ポイズ(25で)の液状紫外線硬化型樹脂** 

ール(数平均分子量850)!モルに代えて、ポ リプロピレングリコール (数平均分子量2,009) i モルを使用した以外は、合成例1と胸襟にして、 アクリコイル基を有する重合性不飽和ポリウレタ ン (A-2) を得た。

#### 会成例3

合成例1において、ポリテトラメチレングリコ ―ル (数率均分子量859) 1 モルに代えて、ボ リアロビレングリコール (数平均分子量3,000)1 モルを使用した以外は、合成例1と同様にして、 アクリロイル基を有する監合性不飽和ポリウレグ ン (A-2) を得た。

以下に本発明の光ファイバ被覆用業外線硬化型 樹脂組成物の実施例及び比較例を示す。

## 実施粉上

合放例3によって得たアクリロイル基を有する 至合性不総額求りカレタン(A - 3) 5 0 莨量部、 トリスー2ーヒドロキシエテルイソシアヌレート トリアクリレート30里量節、Nーピニルー2-ピロリドン18重量部及びベンジルジメチルケタ

### 组成物を得た。

#### 実施例 4.

会成例2によって得たアクリロイル基を有する 電合性不飽和ポリウレタン (A-2) 35整量館、 トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 150重量部、N-ピニル-2-ピロリドン10 重量部及びベンジルジメチルケタールも重量部を 60℃で1時間混合砲解して、粘液-19ポイズ (25℃)の液状紫外線硬化型樹脂組成物を得た。 比較例1

## 合成例とによって得たアクリロイル基を有する

30重量部、N-ピニルー2-ピロリドン10重 **豊能及びベンジルジメチルケタール5 重量部を** 66℃で1時間混合線解して、粘度63ポイズ (25 T) の被状業外線硬化型樹脂組成物を得た。 第1表に、作製例1~6、実施例1~4及び比 釣削1の銀歳及び物性を示した。組成器に示した 数字は配合書であり、配合蓋は重量部で示した。

監合性不飽和ポリウレタン(A-2)55重量部。

## 排閒平 3-247671 (6)

作製例1~5の選定物は、各成分を混合し、60 でで1時間獲拌して均一な起成物を作製した。 次に、第1表の物性間に配載の物性の測定方法 を示す。

## ガラス転移温度測定方法

各組成物をガラス板上に碳厚50±10μ で 塗布し、メタルハライドランプ(ランプ出力2kH) を用いて、繋外線を20mi/m 解射し、腰厚50 ±10μaのフィルム状の試料を作製した。

他的結弾性測定装置レオバイブロンDDV - 目 - 巨人型(帆オリエンチック割)を用いて、各組 成物の景外線硬化隙の損失率を適定し、損失率の 権大額を与える温度をガラス転移温度とした。

### 弾性原の測定方法

「ガラス転移温度測定方法」に記載の方法で得 られた設厚50±10±0 会組成物の業外機硬 化膜より、3 等形は執行を作製し、JIS K 71:3に 従がって弾性率を測定した。ただし、引張速度は 4 %型/分であり、弾性率は2.8 %派での引機応 力より変出した。

化硬のガラス転移温度が100℃以上である組成 動を示したものである。この超級動の配外軸硬化 限の一30℃と60℃での弾性率の比は4.7及び 38であり、実用温度範囲での弾性率の温度依存 性は小さいことがわかる。

比較例1 は、実施例4 と同一の成分より収る光 ファイバ被用用素外線原化整備整加成物であるが、 の超液物の素外線硬化限例のかラス化を定が 100 で以下であるため、一30 でと60 での弾 性率の比が7.8となり、実用温度範囲での弾煙率 の温度域存むが大きく、光ファイバ装度用素外線 硬化型機能組成物として好ましくないごとがわか る。

支統例3及び4は、単格重合物のオラス転移混 度が440で以下であるアクリロル港を省する 多会性不動加サウレタン及び単生宣合物のオラス転移温度が100で以上である一分子中にファ リロイル基を二個以上有する化合物がエチナン 七 不知和語合を有する重合性化合物より収る光フ ティバ故標用無外規硬化型規劃組織物の宏外辨明



## 特惠平3-247671(7)

				男	1	簑						
{-		作製料!	作業例 2	作製器 3	非製料4	<b>分製例</b> 5	作取例命	果路前1	実施例2	実施併3	実施例4	比較例1
超級	(A-1)	97								6.0		
	(A ~ 2)		97					1			3.5	5.5
	(A - 8)	1		97				50	40			
	\$ 7 3 3 5 5 7 T				97						60	3 Q
	177-2-6584029E (90735-1143746-1						97	3.0	4.0	2.0		
	a75+37> 森性 1+3-2- b7s4+373+3757Xb-1 5 0 7 5 7 5 = 5					9 7						
	NETWEDJEN	1					T	15	15	1.5	10	10
	<>2555551135-1	3	3	3	3	3	3	5		8	5	5
勃姓	ガラス転移温度 (℃)	2 4	-30	-43	175	160	2 5 0 M.£	-60 80 190	- 4 B 50 1.9 0	166	104	8.0
	-30t							4 6	74	1 6 3	133	6.2
	3 8 E		i				Γ	2 4	4 2	4.4	6.8	2.6
	(kgf/em*) 60°C							17	8.0	2 2	8.5	8
	<b>弹技率(-30℃)</b>						1	2.7	2.5	4.7	3. 8	7. 8

(発明の効果)

本発明の先ファイバ被覆用素外模硬化型推動 成物は、実用型変配圏-30でから60でにおけ る実性率の通便性存性が小さいため、この組成物 を被置した先ファイバは環境の固度変化によって 生じる光性等の低速排失の裏動が小さいという大 まな帝族を有する。

4、 図面の簡単な説明

頭(図は、作製例1,3及び5の組成物の繋外 線硬化膜の弾性率及び損失率の温度特性を示す図 まである。

集2回は、Taが200℃程度の第1成分、

- 50で程度の第2股分及び第1股分と第2股分

との等量混合物の各々の数外線硬化膜の弱性率及 び損失率の温度特性を示す固表である。

第3回は、Tをが近接した第3成分と第4成分 及び第3成分と第4成分との等量混合物の各々の

紫外線硬化膜の弾性率及び損失率の温度特性を示 す図差である。

代理人 弁理士 高 額 勝 利

-541-







